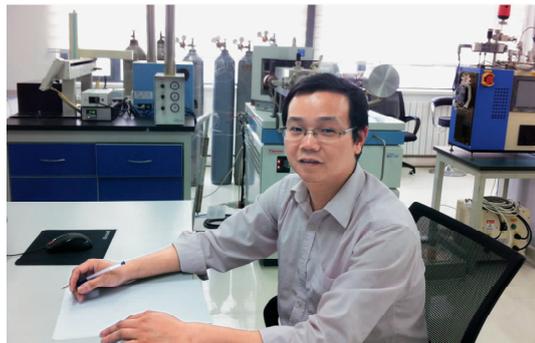


本期文章导读

453 低质量数元素同位素在线连续流同位素比值质谱分析的质量控制和数据标准化 查向平, 龚冰, 郑永飞

气相源稳定同位素比值质谱是专门用来精确测量低质量数元素同位素丰度(如 $^2\text{H}/^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 、 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 和 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 等)的细微差异。它所分析的数据被视为分析科学中的“金标准”。因此,同位素质谱的应用在各学科越来越得到普及。但是,一般用户通常不能够确切地理解质谱是如何进行同位素比值测量,当仪器环境和实验条件改变时,缺乏经验的操作者会对所测数据不能反映样品的正常结果而感到困惑。因此,分享仪器操作经验就显得尤为迫切。一般地,低质量元素同位素气相源同位素比值质谱存在两种基本的仪器配置:连续流同位素比值质谱(CF-IRMS)和双路进样同位素比值质谱(DI-IRMS)。

双路进样系统理解起来相对简单。本文是基于常见的连续流系统,重点是同位素比值质谱和元素分析仪、高温热转换元素分析仪的联用,系统阐述了同位素比值质谱和联机系统的操作基本原理和应用于同位素比值质谱中的分析实践和质量控制因素,包括:设备安装和环境控制、测试准备、样品制备和称量、标准物质选择及序列的外部控制;调节灵敏度和线性、背景值监测、稳定性检测、 H_3^+ 系数校正等质谱内部控制。这些因素是进行同位素比值测量的前提和基础。采取合适的数据标准化方法(通常采用两点或多点标准化方法)和使用恰当的国际标准物质是实现同一实验室在不同阶段数据和不同实验室之间的数据进行比较,是进行溯源的重要方面和支撑国际同位素测量体系的有力工具。分析中不确定度处理,特别是引起不确定度的相关因素的合成不确定度,在同位素测量中常被忽视,而它是提高同位素数据的精度和准确度,进而为提高结论的准确性提供技术支撑,因而重视并找出相关的因素是研究者不断努力的方向。本文指出,实现连续流系统中质量控制和数据的优化处理将成为同位素工作者的必要课题之一。



查向平

468 X射线衍射法在天然气水合物研究中的应用

刘昌岭, 孟庆国

天然气水合物俗称“可燃冰”,广泛存在于海底或陆地冻土带内,是一种新型高效能源,也是目前研究的热点之一。由于水合物成核的随机性,人们至今对天然气水合物生成/分解的微观机理尚不清楚,如水合物的笼型结构是怎样形成、聚集和消亡的?复杂气体分子是如何进入水合物笼型结构的孔穴中?是怎样分布的?针对这些问题,目前主要采用分子动力学模拟进行研究,迫切需要有效的技术手段进行检测和验证。X射线衍射(XRD)是一种利用X射线照射晶体时产生的衍射来研究晶体内部结构的分析技术,该技术不仅能准确获取水合物的结构类型及晶格参数等重要信息,还能观测水合物生成/分解的微观动力学过程。近二十年来,国外已将XRD技术广泛地应用于水合物研究中。例如,XRD技术可以准确地测量不同结构类型水合物晶体的晶格参数,如结构I型和II型水合物立方晶体的边长分别约为 12.0×10^{-10} m和 17.3×10^{-10} m,结构H型水合物六方晶体的 a 轴和 c 轴边长分别约为 12.2×10^{-10} m和 10.0×10^{-10} m,这些参数是野外水合物样品鉴定的重要依据;而且,XRD技术可以测定不同条件下生成的水合物晶体参数的变化,研究混合气体的组成、客体分子体积和直径以及温度等对水合物晶体参数及结构产生影响,探讨水合物的结构转换规律;此外,通过在高压环境下的XRD原位技术,可测定水合物的生成与分解过程中衍射峰的变化,可研究水合物生成/分解动力学过程。目前,我国这方面的研究还属空白。为此,本文对XRD技术在测定水合物晶体晶格参数、热膨胀系数及在野外样品鉴定等方面的应用作了详细的介绍,对XRD技术在水合物生成/分解动力学方面的研究进行了阐述。本文指出XRD技术与核磁共振、红外光谱、X-CT等分析技术的联用,将为天然气水合物相关的理论研究提供强有力的技术支撑。



刘昌岭

491 王水溶样火焰原子吸收光谱法直接测定高品位金矿石的金量

葛艳梅

随着地质找矿工作的深入,许多高品位的金矿床被陆续开发,由于金的特殊性,品位高和品位不是很高的金矿石中金的含量变化都较大。矿山生产监控工作中常常会遇到高品位金的测定,开发快速、准确的高品位金的检测方法,对于评价矿石品位和开发利用价值具有重要意义。金在地球中元素丰度为 0.8×10^{-6} ,丰度值很低且分布不均,又具有亲硫性、亲铜性、亲铁性、高熔点等性质,测定金量时,为提高测定结果的可靠性,通常需较大的取样量来保证取样代表性,采用活性炭或泡沫塑料等手段对金进行富集,用火试金重量法、氰醮容量法、原子吸收光谱法测定,能够分析金品位达到 $500 \mu\text{g/g}$ 的金矿石。火试金法常规、经典,并被广泛认可,但流程较长,对环境污染较大。近几年对于常量分析以及火焰原子吸收光谱法(FAAS)的关注度下降,而主要集中于新型仪器设备和痕量元素分析,但常规分析方法基于充分考虑检测过程的简化和干扰情况还存在着诸多可完善之处。本文用王水溶样火焰原子吸收光谱法直接测定高品位金矿石的金量,为快速获得准确的检测数据提供了一种可能。该方法中样品经王水溶解后,分离滤渣,滤液定容于容量瓶中,制备的试液直接用FAAS法测定,省略了繁杂的富集步骤。本法普遍适用于测定金品位达到 $50 \mu\text{g/g}$ 以上、铁含量小于10%的金矿石。由于铁在地壳中的平均含量为5.63%,大部分金矿石国家标准样品的铁含量均在此平均值附近,一般金矿石的铁含量也很少达到较高水平,本法具备较强的实际应用性。本方法是经典火试金法的补充,对于高品位金的测定增加了一种选择和分析数据的验证方法。

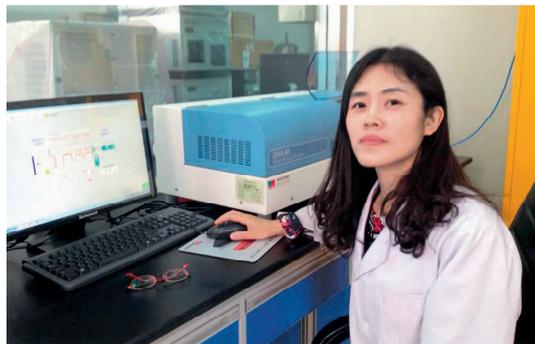


葛艳梅

545 多壁碳纳米管固相萃取快速检测水样中铅镉铜铁

孙娜, 迟晓峰, 胡风祖, 杨月琴*

环境样品中的重金属一般含量低,基体复杂、干扰物多,必须经过提取、净化、浓缩等前处理过程才能最终进行检测。传统的液液萃取操作过程复杂,溶剂消耗量大,而固相萃取以其样品处理过程简单、时间短等优势逐渐取代传统方法,成为最常用的样品前处理技术,已经被成功应用于环境样品前处理过程中,水处理是应用固相萃取技术对金属元素分离最为广泛的领域。填料是固相萃取技术的核心,选择对目标物具有适中吸附性的固相萃取柱填料是确保检测准确的前提,传统固相萃取填料(如C18等)具有费用低、使用简单、技术成熟等优势,但是在环境样品的重金属处理过程中,存在着pH不稳定和不同极性萃取物的共同萃取较困难等不足。多壁碳纳米管以其比表面积大、纳米孔隙结构丰富、热稳定性和化学稳定性好以及表面易修饰等优点作为新型固相萃取材料,已经成为研究的热点。国内外研究报道均显示出多壁碳纳米管的结构、溶液pH值、洗脱液的性质以及基体效应均对萃取过程产生相应的影响。因此,本文以外径 $< 8\text{ nm}$ 未修饰的多壁碳纳米管填充固相萃取柱,萃取水中的铅、镉、铜和铁。研究表明相较于文献报道的外径 $20\sim 30\text{ nm}$ 多壁碳纳米管,本文应用的多壁碳纳米管对Cd和Cu的吸附容量更高,同时对Pb和Fe也显示出较好的吸附性。研究成果在环境水样快速前处理方面有一定的推广价值。



孙娜



杨月琴

578 微量注射器中有机氯农药和多氯联苯类化合物的残留与清洗研究

魏峰, 胡璟珂

分析测试的准确性和精确性需要整个实验流程的每一个细节的精益求精,被忽视的环节可能会损害我们追求真值的努力。在痕量有机污染物分析测试中,微量注射器中残留的有机化合物可能会造成交叉污染,特别是在标准溶液配制中这种交叉污染会在我们不知不觉中让标准不再“标准”,从而导致该标准定量的所有数据的准确性降低。因此,研究微量注射器中有机污染物的残留和清洗很有意义。然而,这个问题很少受到国内外学者的关注。如何才能有效而快速地清洗?本文通过实验证实了几个猜想:不同品牌的微量注射器清洗效果差异明显,不同浓度的有机化合物清洗难度差异很大,而有机氯农药和多氯联苯两种化合物清洗效果差异很小。此外还得到了一个预料之外有趣的结果:不同体积的溶剂带出污染物的量差异很小,因此小体积清洗更具有成本优势。本文还得出三条规律:1 mL微量注射器中的残留量约为吸取量的1%左右;第一针洗出的化合物超过残留量的90%,以及清洗效果越来越差。本文获得的规律应用于标准溶液配制和仪器方法设置等方面,能有效地控制污染水平和节约成本,对于有机氯农药、多氯联苯等多类有机污染物的分析有一定的借鉴意义。



魏峰